

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-255645  
(P2001-255645A)

(43)公開日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 1 1 4
7/039	5 0 1	7/039	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2000-65162(P2000-65162)

(22)出願日 平成12年3月9日(2000.3.9)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 中村 一平

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(72)発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版原版

(57)【要約】

【課題】 画像形成性に優れ、且つ、長期保存しても感光層の被膜特性や画像形成性が低下せず保存安定性が良好なヒートモード対応のポジ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物を含む感光性組成物を、溶剤に溶解或いは分散させた感光層塗布液を、塗布、乾燥して得られ、ヒートモード露光によりアルカリ水溶液に対する可溶性が高くなる感光層を設けてなり、該感光層中の残留溶剤が感光層の重量の5%以下であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物を含む感光性組成物を、溶剤に溶解或いは分散させた感光層塗布液を、塗布、乾燥して得られ、ヒートモード露光によりアルカリ水溶液に対する可溶性が高くなる感光層を設けてなり、該感光層中の残留溶剤が感光層の重量の 5 % 以下であることを特徴とするヒートモード対応ポジ型平版印刷用原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポジ型平版印刷版原版に関し、特に、赤外線レーザー、サーマルヘッド等の熱により書き込み可能であり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用のポジ型平版印刷版原版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーの発達に伴い、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとして、これらの赤外線レーザーを用いるものが注目されている。ダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料が特開平 7 - 2 8 5 2 7 5 号公報に開示されている。この発明は、アルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収し熱を発生する物質と、キノンジアジド化合物類等のようなポジ型感光性化合物を添加した画像記録材料であり、画像部ではポジ型感光性化合物が、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により分解して溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像を形成する。

【0003】本発明者らの検討の結果、キノンジアジド化合物類を画像記録材料に添加しなくても、ポジ画像が得られることを見出したが、単にキノンジアジド化合物類を除いた画像記録材料においては、現像液の濃度に対する感度の安定性、即ち現像のラチチュードが悪くなってしまうという欠点がある。ここで言う現像ラチチュードとはアルカリ現像液のアルカリ濃度を变化させたときに良好な画像形成ができる許容範囲をさす。

【0004】一方、オニウム塩やアルカリ不溶性の水素結合可能な化合物はアルカリ可溶性高分子のアルカリ溶解抑制作用を有することが知られている。赤外線レーザー対応画像形成材料としては、カチオン性赤外線吸収色素をアルカリ水可溶高分子の溶解抑制剤として用いた組成物がポジ作用を示すことが WO97/39894 に記載されている。このポジ作用は赤外線吸収色素がレーザー光を吸収し、発生する熱で照射部分の高分子膜の溶解抑制効果を消失させて画像形成を行う作用である。これらのポジ型画像形成材料においては、露光により感光層を構成する高分子成分同志の相互作用が解けることにより画像形

成を行うことから、高分子間の相互作用の制御が重要となってくる。ところが、このようなヒートモード対応の感光層を設けた平版印刷版原版においては、経時により高分子間の相互作用が低下し、感光層の被膜特性が低下したり、画像形成性が変動するという問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、画像形成性に優れ、且つ、長期保存しても感光層の被膜特性や画像形成性が低下せず保存安定性が良好なポジ型平版印刷版原版を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは検討の結果、感光層を形成する際に使用する溶剤が感光層中の高分子間の相互作用を阻害する機能を有することを見出し、形成された感光層中の溶剤量を制御することで、画像形成性の低下を防止し得ることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0007】即ち、本発明の平版印刷版原版は、ヒートモード対応のポジ型平版印刷用原版であり、支持体上に、水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物を含む感光性組成物を、溶剤に溶解或いは分散させた感光層塗布液を、塗布、乾燥して得られ、ヒートモード露光によりアルカリ水溶液に対する可溶性が高くなる感光層を設けてなり、該感光層中の残留溶剤が感光層の重量の 5 % 以下であることを特徴とする。

【0008】感光層の塗布に用いられる溶剤は高分子等の感光層内の成分を溶解するのに充分な相互作用能を有するため、塗膜形成後に残留する溶剤は高分子間および高分子と赤外線吸収剤との間の相互作用と競争的に相互作用を形成し、目的である高分子間及び高分子と赤外線吸収剤との間の相互作用を阻害する。長期の保存では残留した溶剤が徐々に感光層から揮発することが考えられ、揮発の進行とともに高分子間及び高分子と赤外線吸収剤との間の相互作用の程度が変動してしまうことになる。本発明の作用は明確ではないが、感光層塗布液の調製に用いる溶剤の、形成された感光層中の残存量を所定量に抑制したため、溶剤に起因する高分子間及び高分子と赤外線吸収剤との間の相互作用への影響を抑制し、感光層の形成後に長期間保存した場合の溶解阻止能が低下せず、長期保存後の画像形成性の劣化の抑制が達成できるものと考えられる。

【0009】なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies, P. 209 に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化

学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0010】上述の各モードを利用した露光プロセスをフォントモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォントモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えばn個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォントモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 $\geq$ 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「n個の光子のエネルギー量 $\geq$ 反応のエネルギー量」の関係があれば十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起一失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。無論、フォントモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。

【0011】即ち、感光材料の特性として見た場合、フォントモードでは露光パワー密度（ $w/cm^2$ ）（＝単位時間当たりのエネルギー密度）に対し感光材料の固有感度（画像形成に必要な反応のためのエネルギー量）は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持で

きる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォントモード露光では通常は約 $0.1mJ/cm^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50mJ/cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000w/cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000w/cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5/cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の平版印刷版原版の感光層は水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物（以下、適宜、アルカリ水溶液可溶性高分子と称する）を含有し、感光層の形成にあたってはこの成分を含む感光性組成物を、溶剤に溶解或いは分散させた感光層塗布液を、支持体上に塗布、乾燥させて得らるものであるが、形成後の感光層に残留する溶剤が感光層全重量の5%以下とすることを要する。残留溶剤の感光層中における含有量は4%以下であることが好ましく、更に好ましくは3%以下である。通常、前記先行技術に記載されるようなヒートモード対応ポジ型の感光層では、残留溶剤が6%～12%程度であるが、本発明では、例えば、感光層塗布液を調整する際に用いる溶媒として低沸点溶剤を用いる方法、或いは、感光層塗布後の乾燥条件を制御する方法などにより、残留溶剤を前記の範囲とする。

【0013】本発明の感光層塗布液に使用される溶剤としては以下のものが例示される。なお、（括弧）内には代表的な沸点（ $^{\circ}C$ ）を記載する。メタノール（65.0）、エタノール（78.5）、n-プロパノール（97.3）、イソプロパノール（82.3）、n-ブタノール（117.7）、イソブタノール（108.3）、2-メチル-2-ブタノール（101.8）、2-エチル-2-ブタノール（147）、2,4-ジメチル-3-ペンタノール（140）、n-ヘキサノール（160）、シクロヘキサノール（161.1）、1-オクタノール（195.2）等のアルコール類、ジオキソラン（74）、メチルジオキソラン（81）、3-メトキシ-3-メチルブタノール（174）、1-メトキシ-2-プロパノール（120.6）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（170.2）、プロピレングリコールモノメチルアセテート（146）、メチルカ

ルビトール(193.6)、エチルカルビトール(202.8)等のエーテル類、アセトン(56)、メテルエチルケトン(79.6)、メチルプロピルケトン(102)、メチルイソブチルケトン(115.1)、メテルアミルケトン(151)、ジエチルケトン(102.8)、3-ヒドロキシ-2-ブタノン(148)、4-ヒドロキシ-2-ブタノン(182)、シクロペンタノン(129)、シクロヘキサノン(155.4)、ジアセトンアルコール(169.2)等のケトン類、乳酸メチル(144.8)、乳酸エチル(157)、乳酸ブチル(188)、酢酸エチル(77)、酢酸n-プロピル(102)、酢酸イソプロピル(88.7)、酢酸n-ブチル(126.6)、酪酸メチル(102.3)、酪酸エチル(120)、酪酸ブチル(166.4)、γ-ブチロラクトン(206)、等のエステル類、n-ヘキサン(68.7)、シクロヘキサン(80.7)、n-ヘプタン(98.4)、n-オクタン(125.7)、トルエン(110.6)、キシレン(139)等の炭化水素類、その他、水(100)、ジメチルジグリコール(162)等が挙げられる。

【0014】これら溶剤を単独または2種以上混合して使用する。いずれの溶剤を使用するかは、感光性組成物に使用される成分の溶解性、分散性等を考慮して選択し、適当な溶媒に適当な濃度で溶解、或いは分散して感光層塗布液を調整する。塗布液濃度には特に制限はないが、固形分の濃度が2~50重量%の範囲にあるものが一般的である。

【0015】また、これらの溶剤としては、塗膜形成後の残留し難さの観点から、沸点が130℃以下のものが好適なものとして挙げられるが、沸点が130℃を超えるものであっても沸点130℃以下の溶剤と混合して使用することにより好適に用いることができる。溶解性の観点からは、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類等が好ましく、アルコール類、ケトン類、エステル類が特に好ましい。以上の観点から、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジオキソラン、1-メトキシ-2-プロパノール、酢酸エチル、γ-ブチロラクトンが好適なものとして挙げられる。感光層塗布液は支持体に塗布、乾燥され、感光層が形成されるが、形成後の感光層に残存する溶媒の量はガスクロマトグラフ法により測定することが好ましい。

【0016】感光層塗布液を支持体上に塗布する方法には特に制限はなく、従来公知の方法を適宜選択して実施することができる。例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。前記感光層の塗布量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が

下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明のヒートモード露光用平版印刷版原版としては、その被覆量は乾燥後の重量で0.1~7g/cm<sup>2</sup>の範囲で適用され、好ましくは0.2~5g/cm<sup>2</sup>であり、さらに好ましくは0.5~3g/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0017】感光層塗布後の乾燥温度は80℃以上200℃未満であることが好ましく、好ましくは85℃以上180℃未満であり、更に好ましくは90℃以上160℃未満である。また、乾燥時間は20秒以上、5分未満、好ましくは25秒以上4分未満である。更に好ましくは、30秒以上3分未満である。塗布温度が80℃未満であったり、乾燥時間が20秒未満であると、残留溶剤が大量に残ってしまい感度が低下する虞がある。また塗布温度が200℃以上或いは乾燥時間が5分以上であっても、エネルギー消費量のわりに残留溶剤の減少効果は向上しない。本発明の如きポジ型の感光層では、特に加熱により劣化しやすい成分を含有しないため、通常、公知の乾燥温度或いは乾燥時間の上限までの加熱であれば特に問題はない。また、十分に溶剤を除去するため、たとえば、マイルドな条件の乾燥工程を2回以上行う方法、或いは、30mmHg以下の減圧乾燥を行う方法などをとることもできる。

【0018】以下に、本発明の平版印刷版原版の感光層について説明する。

【水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物】本発明の平版印刷版原版の感光層を形成する主たる成分である水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物とは、高分子化合物の主鎖又は側鎖に、以下のような酸基構造を有するものを指す。フェノール性水酸基(—Ar—OH)、カルボン酸基(—CO<sub>2</sub>H)、スルホン酸基(—SO<sub>3</sub>H)、リン酸基(—OPO<sub>3</sub>H)、スルホンアミド基(—SO<sub>2</sub>NH—R)、置換スルホンアミド系酸基(活性イミド基)(—SO<sub>2</sub>NHCOR、—SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>R、—CONHSO<sub>2</sub>R)。ここで、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール基を表し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を有する。なかでも、好ましい酸基として、(a-1)フェノール性水酸基、(a-2)スルホンアミド基、(a-3)活性イミド基が挙げられ、特に(a-1)フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂(以下、「フェノール性水酸基を有する樹脂」という。)が最も好ましく用いることができる。

【0019】(a-1)フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体(以下、「フェノールホルムアルデヒド樹脂」という。)、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体(以下、「m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂」という。)、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホル

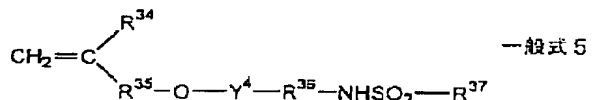
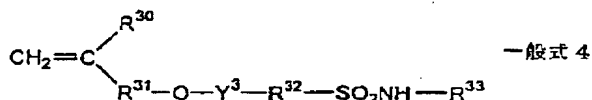
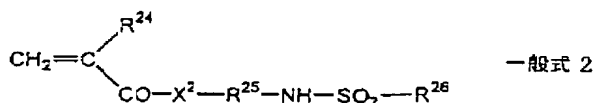
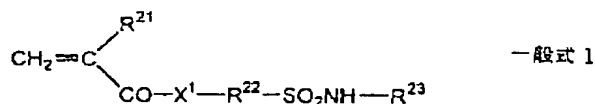
ムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール (m-, p-, または m-/p- 混合のいずれでもよい) とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、および、ピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。あるいは、フェノール基を側鎖に有するモノマーを共重合させた共重合体を用いることもできる。用いるフェノール基を有するモノマーとしては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシステレン等が挙げられる。具体的には、N- (2-ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N- (2-ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、N- (3-ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシステレン、m-ヒドロキシステレン、p-ヒドロキシステレン、2- (2-ヒドロキシフェニル) エチルアクリレート、2- (3-ヒドロキシフェニル) エチルアクリレート、2- (4-ヒドロキシフェニル) エチルアクリレート、2- (2-ヒドロキシフェニル) エチルメタクリレート、2- (3-ヒドロキシフェニル) エチルメタクリレート、2- (4-ヒドロキシフェニル) エチルメタクリレート、2- (N' - (4-ヒドロキシフェニル) ウレイド) エチルアクリレート、2- (N' - (4-ヒドロキシフェニル) ウレイド) エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。高分子の重量平均分子量は  $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$  で、数平均分子量が  $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$  のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの樹脂を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0020】更に、米国特許第4123279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0021】(a-2) スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の場合、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである(a-2) スルホンアミド基を有するモノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式1~一般式5で示される化合物が挙げられる。

## 【0022】

## 【化1】



【0023】式中、 $X^1$ 、 $X^2$  はそれぞれ-O-又は-NR<sup>17</sup>-を示す。R<sup>21</sup>、R<sup>24</sup>はそれぞれ水素原子又は-CH<sub>3</sub>を表す。R<sup>22</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>36</sup>はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。R<sup>23</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>33</sup>は水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、R<sup>26</sup>、R<sup>37</sup>は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。R<sup>28</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>34</sup>は水素原子又は-CH<sub>3</sub>を表す。R<sup>31</sup>、R<sup>35</sup>はそれぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup> はそれぞれ単結合または-CO-を表す。

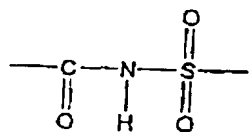
【0024】具体的には、m-アミノスルホニルフェニ

ルメタクリレート、N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0025】(a-3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の場合、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものであり、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである(a-3) 活性イミド基を有するモノマーとしては、1分子中に、下記の式で表される活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。

【0026】

【化2】



【0027】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホン)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホン)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0028】本発明に用い得るアルカリ水可溶性共重合体は、前記(a-1)から(a-3)の酸性基を含むモノマーは、1種類である必要はなく、同一の酸性基を有するモノマーを2種以上、または、異なる酸性基を有するモノマーを2種以上共重合させたものも用いることができる。共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0029】前記共重合体は、共重合させる(a-1)から(a-3)の酸性基を有するモノマーを共重合成分として10モル%以上含んでいることが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、フェノール性水酸基を有する樹脂との相互作用が不十分となり共重合成分を用いる場合の利点である現象ラチチュードの向上効果が不充分となる。

【0030】また、この共重合体には、前記(a-1)から(a-3)の酸性基を含むモノマー以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。共重合体成分として用いるモノマーの例としては、下記(1)～(12)に挙げるモノマーを用いることができる。

【0031】(1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、ア

クリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、α-メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0032】本発明においてアルカリ水可溶性高分子化合物としては、単独重合体、共重合体に係わらず、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが膜強度の点で好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000～300000、数平均分子量が800～250000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1～10のものである。

【0033】前記共重合体において、(a-1)～(a

ー3)の酸性基を有するモノマーと、他のモノマーとの配合重量比が、現像ラチチュードの点から50:50から5:95の範囲にあるものが好ましく、40:60から10:90の範囲にあるものがより好ましい。

【0034】本発明において好ましいフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、m-／p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体やフェノールとクレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド／メタクリル酸メチル／アクリロニトリルの共重合体、2-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)エチルメタクリレート／メタクリル酸メチル／アクリロニトリルの共重合体等が挙げられる。また、本発明において好ましいスルホンアミド基を有する高分子化合物としては、N-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド／メタクリル酸メチル／アクリロニトリルの共重合体等が、活性イミド基を有する高分子化合物としては、N-(p-トルエンスルホンル)メタクリルアミド／メタクリル酸メチル／アクリロニトリル／2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体等が挙げら

れる。【0035】これらアルカリ水可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、感光層を形成する成分の固形分中、30～99重量%、好ましくは40～95重量%、特に好ましくは50～90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子化合物の添加量が30重量%未満であると記録層の耐久性が悪化し、また、99重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0036】〔赤外線吸収剤〕本発明の平版印刷版原版は先に述べたようにヒートモード露光が可能であるが、この露光に対する感度向上の観点から、感光層中に赤外線吸収剤を含有することが好ましい。本発明において、所望により感光層に含まれる赤外線吸収剤は、赤外線レーザの照射により熱を発生する光熱変換機能を有する物質であればいずれも適用可能であるが、効果の観点からは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料であることが好ましく、画像形成性の観点から、染料であることが特に好ましい。

【0037】顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0038】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ

顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0039】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0040】顔料の粒径は0.01μm～10μmの範囲にあることが好ましく、0.05μm～1μmの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1μm～1μmの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01μm未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10μmを越えると感光層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0041】染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0042】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されている

メチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434, 875号記載のシアニン染料、米国特許5, 380, 635号に記載のジヒドロペリミジンスクアリウム染料等を挙げることができる。

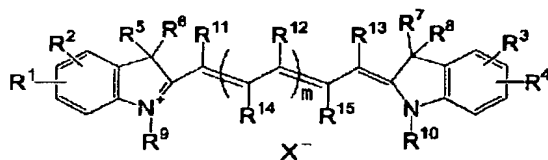
【0043】また、染料として米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物が好適であり、市販品としては、エポリン社のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A等が特に好ましく用いられる。

【0044】また、染料として特に好ましい例として、下記一般式(I)で表されるシアニン染料を挙げることができる。

【0045】

【化3】

一般式(I)



【0046】前記化合物は、700nm~1200nmの赤外域に吸収域をもち、アルカリ水可溶性高分子化合物との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ水可溶性高分子化合物と相互作用する基を有するために該高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ水可溶性を制御することができ、本発明に好適に用いることができる。

【0047】前記一般式(I)中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。こ

で、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリール基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。R<sup>5</sup>~R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基を表し、ここで、R<sup>5</sup>~R<sup>10</sup>としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリール基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0048】R<sup>11</sup>~R<sup>13</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1~8のアルキル基を表し、ここで、R<sup>12</sup>は、R<sup>11</sup>又はR<sup>13</sup>と結合して環構造を形成していてもよく、m>2の場合は、複数のR<sup>12</sup>同士が結合して環構造を形成していてもよい。R<sup>11</sup>~R<sup>13</sup>としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、R<sup>12</sup>同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、mは1~8の整数を表し、好ましくは1~3である。R<sup>14</sup>~R<sup>15</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1~8のアルキル基を表し、R<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>と結合して環構造を形成していてもよく、m>2の場合は、複数のR<sup>14</sup>同士が結合して環構造を形成していてもよい。R<sup>14</sup>~R<sup>15</sup>としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、R<sup>14</sup>同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、mは1~8の整数を表し、好ましくは1~3である。

【0049】前記一般式(I)において、X<sup>-</sup>で示されるアニオンの具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホ



ン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。また、 $R^1 \sim R^{15}$ 上にアニオン性の置換基を有する場合には、 $X^-$ は存在しなくてもよい。

【0050】これらの赤外線吸収剤は、感光性組成物の全固形分に対して0.01~50重量%、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.5~15重量%の割合で添加することができる。添加量が0.01重量%より少ないと添加による感度向上効果が得られず、50重量%を超えて添加すると、感光層の均一性が失われ、記録層の耐久性が低下したり、非画像部に汚れを生じる虞がある。

【0051】これらの染料もしくは顔料は感光性層塗布液に添加して他の成分とともに感光層に添加してもよいし、平版印刷版原版の作製にあたり、感光層以外の別の層を設けそこへ添加してもよい。これらの染料もしくは顔料は一種のみを添加してもよく、二種以上を混合して使用してもよい。

【0052】〔その他の成分〕本発明の平版印刷版原版の感光層には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、他のオニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物、多官能アミン化合物等を添加すると、アルカリ水可溶性高分子の現像液への溶解阻止機能を向上させることができるので好ましい。

【0053】前記オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。本発明において用いられるオニウム塩として好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)、または、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、または特開平3-140140号公報に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、または同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、

【0054】J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, No

v. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号公報、または特開平2-296514号公報に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、または同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、またはJ. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0055】前記オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ- $\alpha$ -トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも、特に、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のようなアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0056】前記オニウム塩は、感光層を構成する材料全固形分に対して、0.1~50重量%添加するのが好

ましく、0.5～30重量%添加するのがより好ましく、1～10重量%添加するのが特に好ましい。

【0057】また、さらに、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などを使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の感光層中に占める割合は、固形分で0.05～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～15重量%、特に好ましくは0.1～10重量%である。

【0058】また、本発明における印刷版材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられ

る。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0059】本発明における感光層塗布液中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全印刷版材料の0.01～1重量%さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0060】本発明における感光層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されている $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハログেনドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げるることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0061】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料を挙げるることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げるることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01～10重量%、好ましくは0.1～3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。

【0062】更に本発明に係る感光層中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタルル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオ

クチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0063】さらに、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物及び本発明者らが先に提案した特願平9-328937号明細書に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等を目的に応じて適宜添加することができる。

【0064】本発明の平版印刷版原版は、感光層塗布液や、保護層等の所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。感光層の塗布溶媒は先に述べた通りであるが、保護層、バックコート層などでは、使用する成分に応じて公知の溶剤を適宜選択して用いる。

【0065】本発明の平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0066】本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0067】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所

望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0068】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0069】本発明の平版印刷版原版は、支持体上に本発明の感光性組成物を含むポジ型の感光層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよい

フェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0070】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5~100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。

【0071】上記のようにして作製されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、波長760~1200nmの赤外線を放射する固体レーザー、半導体レーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0072】本発明の平版印刷版原版の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリ

ウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0073】これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0074】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液(補充液)を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ヒドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0075】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知

られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0076】本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版原版について説明する。画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行われる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0077】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0078】整面液の塗布量は一般に0.03~0.8 g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布され\*

<下塗り液の組成>

β-アラニン	0.5 g
メタノール	95 g
水	5 g

【0082】得られた基板に以下の感光層塗布液を調製し、塗布量が1.6 g/m<sup>2</sup>になるよう塗布し、実施例1の平版印刷版原版を得た。感光層の乾燥は、排気ダクト※40

<感光層塗布液1の組成>

・ m, p-クレゾールノボラック（m/p比=6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有）	1.0 g
（アルカリ水可溶性高分子化合物）	
・ 赤外線吸収剤（下記構造）	0.2 g
・ ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.02 g
・ フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.05 g
・ 溶剤（メチルエチルケトン）	18 g

\*た平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0079】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0080】

【実施例】以下、本発明を、実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

（実施例1）

〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いてこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15 A/dm<sup>2</sup>で3 g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、基板Aを得た。基板Aに下記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で1分乾燥し基板Bを得た。乾燥後の塗膜の塗布量は10 mg/m<sup>2</sup>であった。

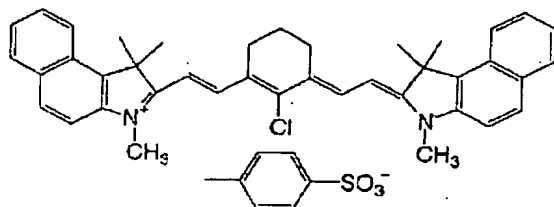
【0081】

※トを取り付けたオープンにより、常圧で110℃60秒加熱して行なった。

【0083】

【0084】.

【化4】



【0085】(実施例2～10、比較例1～3) 実施例

1において、感光層塗布液1に配合された溶剤の種類、 10 【表1】

及び感光層塗布液の塗布後の乾燥条件を下記表1に示す\*

\*ように変えた以外は、実施例1とまったく同様にして実施例2～10、比較例1～3の平版印刷版原版を得た。

なお、以下の表中に溶剤を以下のように略記する。

MEK: メチルエチルケトン (沸点: 79.6℃)

MFG: 1-メトキシ-2-プロパノール (沸点: 120.6℃)

MA: メタノール (沸点: 65.0℃)

BL: γ-ブチロラクトン (沸点: 206℃)

【0086】

	溶剤 種類: 量(g)	乾燥条件		残留溶剤 (重量%)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	感度低下 (mJ/cm <sup>2</sup> )
		温度(℃)	時間(秒)			
実施例1	MEK: 18g	110	60	1.9(MEK)	180	20
実施例2	MEK: 18g	120	60	1.9(MEK)	175	20
実施例3	MEK: 18g	140	60	1.6(MEK)	180	15
実施例4	MEK: 11g MFG: 7g	130	60	4.7(MFG)	170	25
実施例5	MEK: 11g MFG: 7g	130	90	4.2(MFG)	170	20
実施例6	MEK: 11g MFG: 7g	110	60	2.3(MEK)	165	20
実施例7	MEK: 11g MFG: 7g	120	60	2.0(MEK)	170	20
実施例8	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	150	90	4.4(BL)	175	20
実施例9	MEK: 11g MFG: 7g	120	45	4.5(MFG)	165	20
		150	15			
実施例10	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	120	60	4.5(BL)	165	25
		35℃ 15mmHg	30000			
比較例1	MEK: 11g MFG: 7g	110	60	7.5(MFG)	175	45
比較例2	MEK: 11g MFG: 7g	120	60	6.3(MFG)	175	40
比較例3	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	120	60	11.3	160	60

【0087】〔平版印刷版原版の性能評価〕前記のようにして作製した実施例1～10、および比較例1～3の各平版印刷版原版について、まず、感光層内の残留溶剤量をガスクロマトグラフ法により測定した後、下記の基準により性能評価を行った。残留溶剤量及び評価結果を表1に併記する。

【0088】(画像形成性: 感度の評価) 得られた平版印刷版原版を、出力500mW、波長840nm、ビーム径17μm (1/e<sup>2</sup>) n o 半導体レーザーを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、富士写真フイルム(株)製現像液DP-4 (1:8希釈)、リンス液FR-3 (1:7)を仕込んだ自動現像機(富士写真フイルム(株)製:「PSプロセッサ900VR」)を用いて現像し、得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザーの照射エネルギーを求めて、これを感度とした。

【0089】(保存安定性の評価) 得られた平版印刷版 50

原版を、レーザー露光する前に室温(20～25℃)で60日間保存し、その後前記と同様にレーザー露光および現像を行い、同様に感度を測定して前記の結果と比較した。感度の変動が少ないほど保存安定性が良好であると評価する。

【0090】表1の結果より、感光層中の残留溶剤が少ない実施例1～10の平版印刷版原版はいずれも、残留溶剤の多い比較例1～3の平版印刷版原版に比べ、感度は同等であり、さらに、保存の前後における感度の変動が少なく、保存安定性が良好であることが確認された。また、沸点の高い溶剤を含むものであっても、乾燥時間を長くする、乾燥工程を2工程行うなど、乾燥条件により本発明に適用可能であることがわかる。

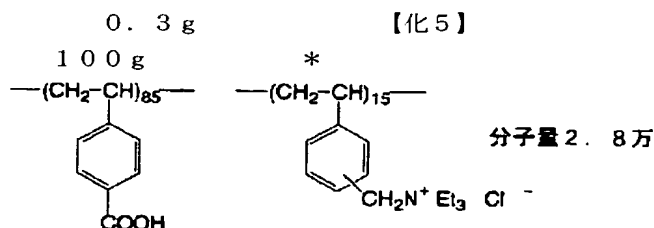
【0091】(基板の作成) 実施例1～10で使用した基板Aにケイ酸ナトリウム2.5重量%水溶液を30℃で10秒間処理し、下記下塗り液2を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板Cを得た。乾燥後の塗膜の被

27

覆量は15mg/m<sup>2</sup>であった。

【0092】〔下塗り液2〕

- ・下記高分子化合物
- ・メタノール



28

\*・水

1g

【0093】

【化5】

【0094】（実施例11）得られた基板Cに以下の感光層塗布液2を塗布量が1.3g/m<sup>2</sup>になるよう塗布し、実施例11の平版印刷版原版を得た。感光層の乾燥

＜感光層塗布液2の組成＞

m, p-クレゾールノボラック	0.3g
(m/p比=6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有)	
特開平11-348443号公報の実施例に記載の共重合体1	0.7g
ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン	0.1g
赤外線吸収剤(前記構造)	0.15g
p-トルエンスルホン酸	0.002g
ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.02g
フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	0.05g
γ-ブチルラクトン	8g
メチルエチルケトン	8g
1-メトキシ-2-プロパノール	4g

【0095】（実施例12～13、比較例4）実施例1において、感光層塗布液2に配合された溶剤の種類、及び感光層塗布液の塗布後の乾燥条件を下記表2に示すように変えた以外は、実施例11とまったく同様にして実★

★施例12～13、比較例4の平版印刷版原版を得た。

【0096】

【表2】

	溶剤 種類:量(g)	乾燥条件		残留溶剤 (重量%)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	感度低下 (mJ/cm <sup>2</sup> )
		温度(℃)	時間(秒)			
実施例11	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	150	110	4.7(BL)	75	15
実施例12	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	120	60	4.8(BL)	75	20
		150	30			
実施例13	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	120	60	4.5(BL)	75	15
		35℃ 15mmHg	30000			
比較例4	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	120	60	12.1	70	45

【0097】〔平版印刷版原版の性能評価〕前記のようにして作製した実施例11～13、および比較例4の各平版印刷版原版について、まず、感光層内の残留溶剤量をガスクロマトグラフ法により測定した後、下記の基準により性能評価を行った。残留溶剤量及び評価結果を表2に併記する。

【0098】得られた実施例11～13、および比較例4の各平版印刷版原版をクレオ社プレートセッターT r 50

end setter 3244Fを用いて露光し、自動現像機を用いて下記条件で現像した。露光条件は、回転数を150rpmに固定し、出力を3～12Wまで段階的に変化させて感度を求めた。感度は、露光部が現像により完全に溶解するために必要な最小エネルギー量と定義した。評価結果は前記表2に併記した。

【0099】（保存安定性の評価）得られた平版印刷版原版を、レーザー露光する前に室温(20～25℃)で

60日間保存し、その後前記と同様にレーザ露光および現像を行い、同様に感度を測定して前記の結果と比較した。感度の変動が少ないほど保存安定性が良好であると評価する。

【0100】(現像処理) 浸漬型現像槽を有する市販の自動現像機LP-900H(富士写真フイルム(株)製)の現像処理槽に、現像液DT-4(1:8希釈、富士写真フイルム(株)製)を20リットル仕込み、30℃に保温した。第二浴目には、水道水を8リットル、第三浴目には、1:1希釈したFP-2Wフィニッシングガム液(富士写真フイルム(株)製)を8リットル仕込んだ。前記実施例11~13、および比較例4の各平版印刷版原版はこの自動現像機を用いて現像した。表2の結果より、感光層中の残留溶剤が少ない実施例11~13の平版印刷版原版はいずれも、残留溶剤の多い比較例4の平版印刷版原版に比べ、感度は同等であり、さらに、保存の前後における感度の変動が少なく、保存安定性が良好であることが確認された。このように異なる感\*

\*光層を形成した場合でも、実施例1~10と同様の効果が得られることがわかる。

【0101】(実施例14~16、比較例5) 実施例11~13及び比較例4において用いた平版印刷版原版を実施例11と同様の条件で露光した後、下記条件で現像し、同様にして感度及び保存安定性を評価した。結果を下記表3に示す。

【0102】(現像処理) 浸漬型現像槽を有する市販の自動現像機LP-900H(富士写真フイルム(株)製)の現像処理槽に、現像液DT-4(富士写真フイルム(株)製)を20リットル仕込み、30℃に保温した。第二浴目には、水道水を8リットル、第三浴目には、1:1希釈したFP-2Wフィニッシングガム液(富士写真フイルム(株)製)を8リットル仕込んだ。前記実施例14~16、および比較例5の各平版印刷版原版はこの自動現像機を用いて現像した。

【0103】

【表3】

	溶剤 種類:量(g)	乾燥条件		残留溶剤 (重量%)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	感度低下 (mJ/cm <sup>2</sup> )
		温度(℃)	時間(秒)			
実施例14	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	150	110	4.7(BL)	80	15
実施例15	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	120	60	4.8(BL)	75	15
		150	30			
実施例16	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	120	60	4.5(BL)	80	10
		35℃ 15mmHg	30000			
比較例5	MEK: 9g MFG: 4.5g BL: 4.5g	120	60	12.1	75	50

【0104】表3の結果より、感光層中の残留溶剤が少ない実施例14~16の平版印刷版原版はいずれも、残留溶剤の多い比較例5の平版印刷版原版に比べ、感度は同等であり、さらに、保存の前後における感度の変動が少なく、保存安定性が良好であることが確認された。このように異なる濃度の現像液を用いて現像を行った場合でも、実施例11~13と同様の効果が得られることが※

【0105】

【発明の効果】本発明の平版印刷版原版は、ヒートモード露光による記録が可能であり、画像形成性に優れ、且つ、長期保存してもその画像形成性が低下せず保存安定性が良好であるという効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 河内 幾生  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB03 AC08 AD03 BE07  
BF15 CB14 CB15 CB17 CB28  
CB45 CC03  
2H096 BA11 DA01 EA04 GA08  
2H114 AA04 AA22 AA23 AA24 BA01  
BA06 DA05 DA25 DA26 DA35  
DA73 DA78 EA01 EA02 FA16  
GA03 GA05 GA06 GA09 GA34  
GA36 GA38